Capítulo 5.- Instrumentos para la medida práctica del color

5.1.-INTRODUCCIÓN

Los modernos instrumentos colorimétricos están diseñados para proporcionar automáticamente los valores triestímulo y las coordenadas de color de un estímulo dado sin usar el ojo humano, con las medidas tomadas por el instrumento. Existen tres tipos de instrumentos colorimétricos: el *espectrofotómetro,* el *espectrorradiómetro* y los *colorímetros de filtros*. Cada tipo es posible adquirirlo comercialmente en una gran variedad de marcas, grados de sofisticación, y especialización para acomodarse a las aplicaciones colorimétricas específicas. Como no es de interés realizar un estudio completo de marcas y tipos vamos a comentar unos puntos que se consideran relevantes dentro de los distintos tipos de instrumentos.

5.2.- ESPECTROFOTÓMETROS.

El espectrofotómetro es un aparato diseñado para medir el espectro de transmitancia o reflectancia de un objeto. El objetivo de estos aparatos es el de comparar la radiación para cada longitud de onda a la salida del objeto con la incidente.

La figura 5.1 muestra esquemáticamente un espectrofotómetro usado para medidas de objetos no fluorescentes. La energía radiante emitida por la fuente pasa a través del sistema óptico que conecta la fuente con el monocromador. El monocromador dispersa la radiación y la transmite como una estrecha banda de longitudes de onda a través de la rendija de salida que está comunicada ópticamente con la cámara de iluminación y visión que contiene el objeto que se desea medir y, en el caso de medir reflectancia o transmitancia, un estándar de reflectancia o transmitancia. El sistema detector recibe la radiación reflejada o transmitida por el objeto y el estándar y genera un cociente de las señales que, posteriormente, se transmite al ordenador para su análisis y presentación. El ordenador está conectado con varios componentes del espectrofotómetro para controlar automáticamente la operación.

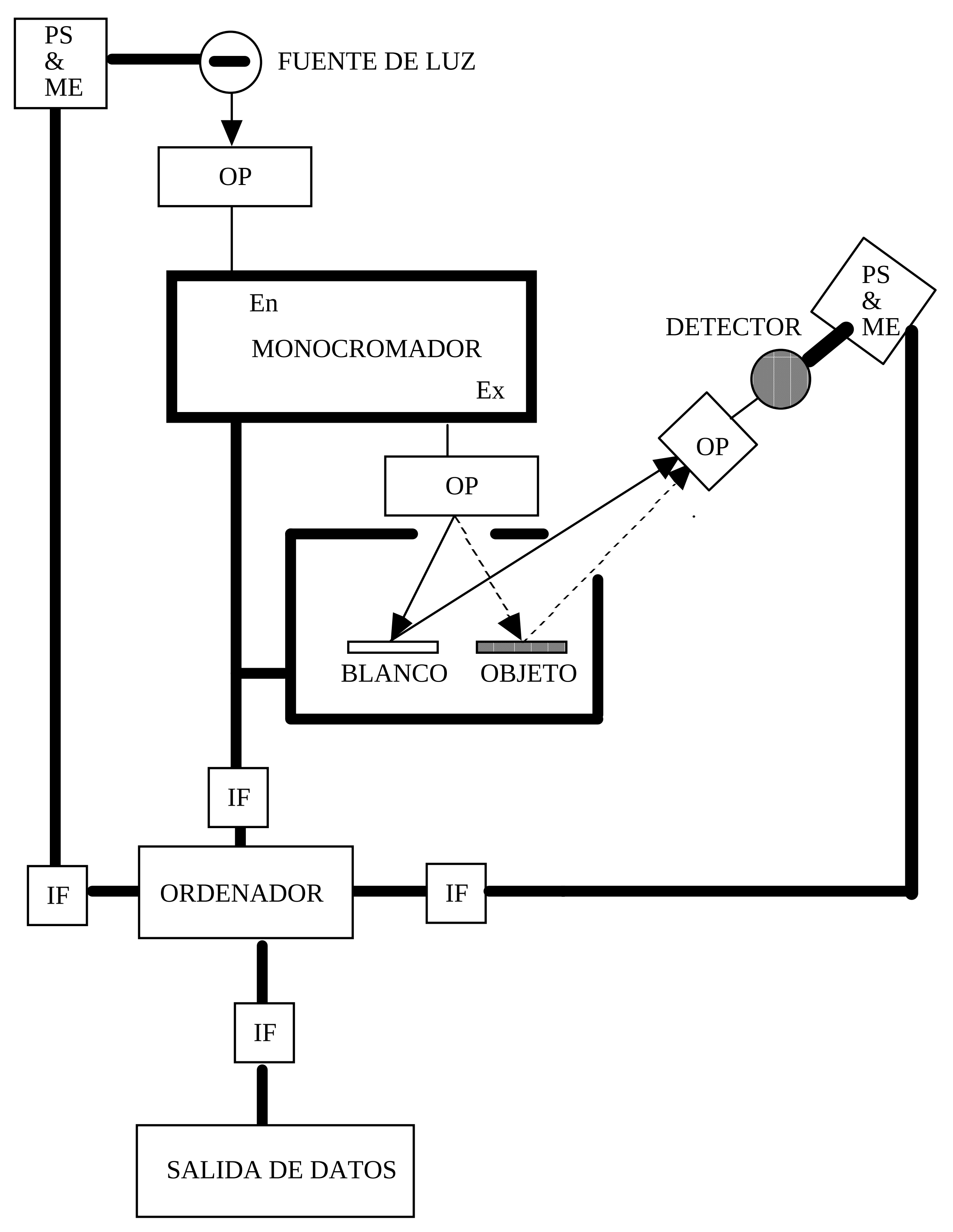


Figura 5.1.- Diagrama esquemático que muestra los principales componentes de un sistema espectrofotométrico; PS&ME = Equipo de medida y alimentación; OP = acoplamientos ópticos; IF = Interfase electrónico; En = rendija de entrada del monocromador; Ex = rendija de salida del monocromador.

En resumen, se debe disponer de: una fuente de radiación con sus propios requisitos, un monocromador que permita de alguna forma discriminar entre las diferentes longitudes de onda mediante el uso de filtros, prismas o redes de difracción, y tras absorber una parte de la radiación incidente por parte de la muestra el resto de la radiación llega a un detector, donde se transforma en una señal eléctrica que se visualiza, generalmente después de ser amplificada, en un medidor, un registrador en papel o en algún dispositivo informático.

5.1.1.- FUENTES DE RADIACIÓN.

Las fuentes de radiación deben poseer dos condiciones básicas. Primero deben proporcionar la suficiente energía radiante a lo largo de toda la región de longitudes de onda en la que se medirá la absorción. Y segundo, deben mantener una intensidad constante por encima del intervalo de tiempo durante el que se realicen las medidas. Si la intensidad es baja en la región donde se determina la absorción, el intervalo de longitudes de onda que pasa a través de la muestra, debe ser relativamente amplio, a fin de obtener el rendimiento necesario de energía, lo que puede provocar errores en las medidas de la absorción. Generalmente en las regiones ultravioleta y visible del espectro, utilizadas normalmente en colorimetría, la intensidad de las fuentes no constituye problema.

Las medidas en la región visible y hasta el infrarrojo cercano se realizan generalmente con lámparas de filamento incandescente que dan un espectro continuo en todo el intervalo. El filamento se calienta por medio de una corriente eléctrica, y se encuentra en un bulbo de vidrio herméticamente sellado al vacío o con gas inerte. Los filamentos, generalmente, se enrollan para aumentar su emisividad, eficacia y luminancia media.

Las fuentes de radiación, requieren una gran estabilidad a corto plazo, sobre todo para los espectrofotómetros de un solo haz. La intensidad de la radiación de una fuente incandescente es proporcional al voltaje de la lámpara elevado a una potencia superior a la unidad y con el fin de estabilizar la corriente fotoeléctrica dentro de un 0,2%, que representa la precisión asequible del espectrofotómetro, el voltaje de las fuentes debe

regularse dentro de unos cuantos milivoltios. La estabilidad de las fuentes se logra utilizando transformadores de voltaje constante y reguladores de potencial electrónicos.

5.1.2.- SELECCIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA

La mayoría de los métodos espectrofotométricos requieren generalmente el aislamiento de bandas discretas de radiación. Para aislar una banda estrecha de longitudes de onda, se utilizan filtros, monocromadores o ambos.

Filtros

Los filtros proporcionan un alto rendimiento de radiación. Su montaje es relativamente fácil para, quizá, hasta cinco longitudes de onda, aunque en colorimetría se llega en algunos casos a 16 longitudes de onda. El paso de banda puede ser similar al que se obtiene con el montaje de redes de difracción.

Los tipos de filtros más utilizados son los *filtros de absorción* y los *filtros interferenciales*.

En los filtros de absorción los efectos se derivan de las interacciones totales de la radiación con el material. Algunos tipos se basan en dispersiones selectivas y en otros predomina la absorción iónica. La transmisión de radiación es una función que decrece uniformemente con el espesor y se describe mediante una ley exponencial.

Los filtros de absorción se fabrican en una gran cantidad de materiales como: gelatina, vidrio, plástico, etc. Los filtros de vidrio son los más utilizados en equipos automáticos de análisis y en colorimetría.

Los filtros interferenciales se basan en las interferencias ópticas y en su caso más simple consiste en una película espaciadora dieléctrica insertada entre dos películas paralelas de metal parcialmente reflejante, generalmente plata. El espesor de la película dieléctrica es controlado para tener una, dos o tres medias ondas.

Una parte de la radiación normal incidente llega al filtro (haz 1) y pasa a través (haz 2), mientras que otra parte (haz 3) es reflejada desde la superficie B hasta la superficie A. Otra porción de esta radiación es nuevamente reflejada desde la superficie A, pasando nuevamente por la superficie dieléctrica, y sale del filtro como haz 4, que resulta paralelo y coincidente con el haz 2. De esta manera, la distancia recorrida por el haz 4 es mayor que la recorrida por el haz 2 en el doble del producto del espesor del dieléctrico

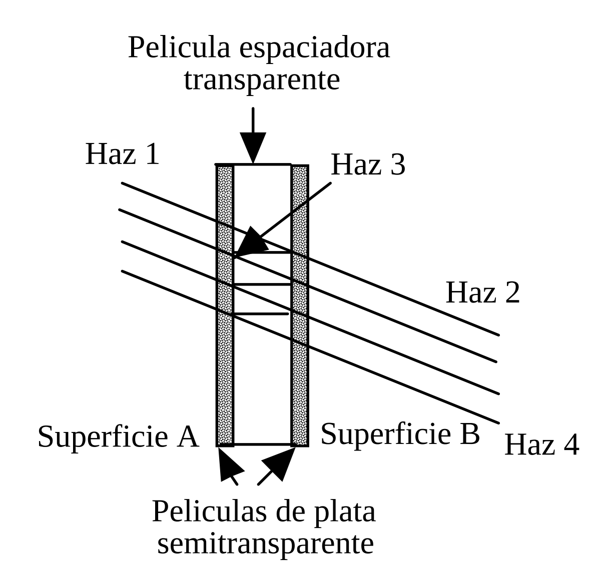


Figura 5.2.- Esquema de un filtro de interferencia y trayectoria que siguen los rayos de luz

por su índice de refracción. Cuando el espesor de la capa, b, es la mitad de la longitud de onda de la radiación a transmitir dentro del índice de refracción y del medio dieléctrico, los haces 2 y 4 se encontrarán en fase e interferirán constructivamente. La expresión para las longitudes de onda centrales en las que ocurre el refuerzo total es : $\lambda = \frac{2\,n\,b}{m}$ donde m es el número de orden. Puesto que para otras diferencias en las trayectorias sólo ocurre un refuerzo parcial, el filtro transmite únicamente una banda de luz. Aún más, el ángulo de incidencia debe ser de 90º. La anchura de de banda suele ser de 10 a 15 nm.

Se puede mejorar el funcionamiento de este tipo de filtros mediante los *filtros multicapas* que se forman al reemplazar las películas metálicas por un conjunto de películas totalmente dieléctricas.

Monocromadores.

Un monocromador consiste, en general (figura 5.3), de una rendija de entrada que proporciona una imagen estrecha y casi coherente de la fuente de radiación, un colimador que hace paralela la radiación procedente de la rendija de entrada, una red o prisma para

dispersar la radiación incidente, otro colimador para formar la imagen de la rendija de entrada sobre la rendija de salida y una rendija de salida para aislar la banda espectral deseada.

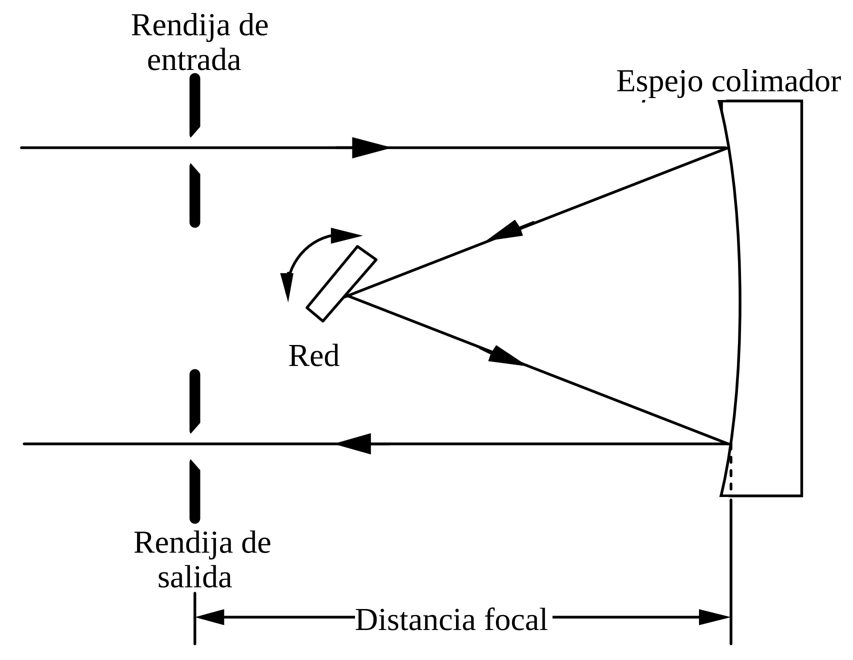


Figura 5.3.- Diseño de un monocromador

La función primordial del monocromador es proporcionar un haz de energía radiante con una longitud de onda y una anchura de banda dada. La salida espectral de cualquier monocromador usado como una fuente de radiación continua, independientemente de su distancia focal y anchura de rendijas, consiste en una gama de longitudes de onda con un valor promedio de longitud que se presenta en el indicador del monocromador. La función secundaria consiste en el ajuste del rendimiento de energía. El flujo lumínico que emerge de la rendija de salida puede variarse ajustando el ancho de la rendija, sin embargo, esta dimensión también controla la anchura de banda espectral.

Los requisitos básicos de los monocromadores son: simplicidad de diseño, resolución, gama espectral, pureza de la radiación de salida y poder de dispersión.

El funcionamiento de un monocromador comprende tres factores relacionados: la resolución, el poder de captación de la luz y el poder de dispersión. La resolución depende de la dispersión y perfección en la formación de imagen, mientras que la pureza está

determinada principalmente por la cantidad de luz dispersada. Se requiere una gran dispersión y un alto poder resolutivo para poder medir con precisión las líneas discretas en los espectros de emisión o las bandas de absorción nítidas.

Dispersión. Se define como la separación de una mezcla de longitudes de onda en sus monocomponentes. Esto se logra por medio de un prisma (refracción) o por medio de una red (difracción).

Resolución. La resolución, o poder de resolución, es la capacidad que tiene el monocromador para distinguir aspectos espectrales adyacentes, como las bandas de emisión de absorción o las líneas de emisión. La resolución está determinada por el tamaño y las características dispersivas del prisma o de la red, el diseño óptico que contiene el dispositivo dispersor y la anchura de la rendija del monocromador. En los espectrofotómetros con registro, la resolución también depende del sistema de registro y de la velocidad de barrido.

La definición de resolución, R, más ampliamente utilizada es

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{d\lambda} = w\left(\frac{d\theta}{d\lambda}\right)$$

donde $\bar{\lambda}$ es la longitud de onda promedio entre las dos líneas resueltas, $d\lambda$ es la diferencia de dos longitudes de onda entre las líneas, w es la anchura efectiva de la apertura y $d\theta$ es el intervalo angular.

Poder de captación de radiación. Cuando se trata de anchuras de banda muy estrechas, se pueden resolver algunas señales espectrales muy cercanas. Sin embargo, la razón señal-ruido resulta muy importante. Será necesario que una cantidad suficiente de radiación llegue al detector para que se pueda distinguir por encima de la señal de fondo. El poder de captación de radiación de un instrumento resulta crítico en este caso. El llamado número f, o velocidad de un espectrofotómetro, es una medida de la capacidad del espejo colimador para captar y colimar la radiación que procede de la rendija de entrada y se expresa

$$f = \frac{f_c}{d_c}$$

donde f_c y d_c representan la distancia focal y el diámetro del espejo colimador, respectivamente. Cuanto menor sea el número f, tanto mayor será la capacidad de captación de radiación del instrumento.

Rendijas. En la práctica, el módulo del monocromador no es capaz de aislar una sola longitud de onda de la radiación del espectro continuo emitido por la fuente. Por el contrario, es una banda definida de radiación la que pasa por el monocromador. La entrada o apertura de un monocromador es una rendija larga y estrecha cuya anchura es generalmente ajustable. Dentro del monocromador, los rayos divergen desde la rendija de entrada e iluminan el espejo colimador, el cual los enfoca sobre el elemento dispersante. Después del colimador, el haz de rayos paralelos es una versión ampliada de la rendija de entrada que debe ser lo bastante grande como para iluminar el lado completo del prisma o de la red de difracción. Posteriormente el elemento dispersante separa la radiación incidente en función de la longitud de onda con un ángulo distinto, pudiendo en el caso de las redes provocar la superposición de órdenes de dispersión. El haz disperso es interceptado por un segundo espejo colimador similar al primero, el cual se utiliza para enfocar y producir una serie de imágenes casi monocromáticas de la rendija de entrada, que se forman en el plano focal, donde se coloca la rendija de salida.

Por lo general, las rendijas se caracterizan únicamente por su anchura. La anchura de la banda espectral se puede definir como el intervalo de longitudes de onda de la radiación que sale de la rendija de salida del monocromador, entre los límites establecidos a la mitad del nivel radiante, entre la señal de fondo continuo y el pico de una banda de absorción de anchura despreciable.

El seleccionar una anchura de rendija constituye, básicamente, un compromiso entre la intensidad de la radiación y la resolución. Escoger una anchura de rendija dependerá de la separación de las líneas espectrales o del aislamiento o separación, de la línea analítica deseada y del resto de las líneas adyacentes.

Espejos y lentes. Dentro de un monocromador, la colimación y los enfoques necesarios se logran utilizando espejos de primera cara, y al no usar lentes, se eliminan las aberraciones cromáticas.

Cuando la radiación pasa de un medio a otro con distinto índice de refracción, una parte de ella es reflejada en la superficie de separación. Esta pérdida, para incidencia normal de un haz en un medio puramente dieléctrico, se puede expresar como

$$\text{pérdida por reflexión} = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}\right)^2$$

Puesto que, por lo general, el primer medio es aire ($n_1 = 1$), la pérdida resulta ser una función directa y única del índice del sustrato. En el caso del vidrio ($n_2 = 1{,}52$) la pérdida resulta ser de un 4% para cada reflexión.

La reflexión puede modificarse aplicando un dieléctrico o un recubrimiento de películas metálicas delgadas. En muchos casos resulta suficiente utilizar una sola capa cuyo espesor óptico sea igual a un cuarto del valor de la longitud de onda de la radiación de interés. Con estos recubrimientos se logran reducir las pérdidas a un 0,2% aproximadamente.

Los prismas como dispositivos dispersores. El efecto de un prisma depende de la refracción de la luz producida por el material del prisma. El poder de dispersión depende de la variación del índice de refracción con la longitud de onda $dn/d\lambda$ característico de cada material. La imagen de la rendija de entrada se proyecta sobre la de salida como una serie de imágenes distribuidas unas después de otras, ya que las radiaciones de menor longitud de onda sufrirán mayores desviaciones que las correspondientes a mayor longitud de onda.

El poder de resolución del prisma está dado por

$$R = t\left(\frac{dn}{d\lambda}\right)$$

donde t es la anchura de la base del prisma. El poder de resolución está, por tanto, limitado por la anchura de la base del prisma, así como por el poder dispersivo del material. Este

último término no es un valor constante y se requiere conocer el índice de refracción del material y su intensidad de variación con respecto a la longitud de onda.

Uso de redes de difracción como dispositivos de dispersión. En esencia una red de difracción consiste en un gran número de rendijas (líneas) equidistantes que reflejan o transmiten radiación.

La radiación incidente se difracta en cada una de las líneas produciendo interferencias constructivas según la siguiente fórmula.

$$b\,(\text{sen } i \pm \text{sen } r) = m\,\lambda$$

donde b, constante de la red, representa la distancia entre dos líneas adyacentes, i es el ángulo de incidencia, r es el ángulo de difracción y m designa el orden de difracción. El signo positivo se aplica cuando los haces incidente y refractado están en el mismo lado de la red.

La fórmula de la red muestra que la energía radiante se difracta en varios órdenes y el reparto de la energía dependerá de la forma de las líneas de la red. Las redes modernas poseen un perfil de línea orientada que permite concentrar la mayor parte de la energía incidente en un solo orden. El ángulo de la línea es controlado de forma que concentre, o disperse, la máxima energía en la región de longitudes de onda que se pretende utilizar.

La dispersión angular, $d\theta/d\lambda$, de una red utilizada en el modo de autocolimación (uno de los más empleados), está dada por

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{m}{b \cos r} = \frac{2}{\lambda}\ \text{tg } r$$

En el plano de la rendija de salida, la dispersión lineal es:

$$\frac{dx}{d\lambda} = \frac{2 f \text{ tg } r}{\lambda} = \frac{m f}{b \cos r}$$

Puesto que cos r es prácticamente constante para ángulos de reflexión inferiores a 20º y prácticamente igual a 1

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{b}{m\,f}$$

de forma que un monocromador de red posee una dispersión casi constante a lo largo del espectro. Este aspecto es una de las ventajas más importantes de las redes sobre los prismas.

Cuando el orden m, se considera fijo, se obtiene una gran dispersión con el uso de redes de número de líneas elevado. Por otra parte, para una longitud de onda dada, la dispersión será función únicamente de la tangente de r. Los cambios de espaciamiento y número de líneas no tienen efecto en la resolución y en la dispersión si se utiliza un ángulo dado.

En un monocromador de red, la apertura efectiva es simplemente la anchura de una línea particular, b, multiplicado por el número total de líneas, N, y por el cos r. Considerando que el ángulo entre los rayos incidentes y refractados es pequeño, la resolución teórica está descrita por.

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = m\,N = \frac{2\,N\,b\,\mathrm{sen}\,r}{\lambda}$$

La ecuación indica que para un orden dado, m, la resolución aumenta con el número de líneas de la red.

La región rayada de la red debe ser lo suficientemente grande para interceptar toda la radiación incidente, aún cuando se encuentre girada en su posición angular extrema. Cualquier disminución es esta área reduce la radiación útil del espectro y aumenta la radiación parásita.

5.1.3.-CUBETAS Y DISPOSITIVOS DE MUESTREO.

Las cubetas (o celdas) que contienen las soluciones de la muestra y de la referencia deben tener sus ventanas perfectamente paralelas y perpendiculares al haz de radiación. Las cubetas cilíndricas, utilizadas en espectrofotómetros de bajo coste, deben cuidar su

posición a fin de lograr una buena reproductibilidad. Las cubetas utilizadas tienen, por lo general, 1 cm de espesor, aunque pueden utilizarse desde 0,1 cm o menos.

Las cubetas deben construirse con materiales que no absorban la radiación en la región de interés. El cuarzo es transparente desde los 190 nm en el ultravioleta hasta los 3 ó 4 µm en el infrarrojo. Los vidrios desde los 350 nm hasta los 2 µm y los plásticos desde 380 hasta los 780 nm en el visible.

Para obtener buenos resultados, las cubetas deben manejarse por pares que pueden obtenerse de los fabricantes, pero conviene comprobarlo analizando muestras idénticas en cada cubeta. Las cubetas deben limpiarse antes y después de ser utilizadas y nunca se debe tocar con los dedos las caras por donde pasa la radiación pues la grasa y las huellas dactilares pueden hacer variar la transmitancia de la cubeta.

5.1.4.- DETECTORES.

Un detector es un transductor que convierte la radiación electromagnética en un flujo de electrones y, posteriormente, en una corriente o voltaje en el circuito de lectura. En muchos casos la fotocorriente requiere amplificación, particularmente cuando se miden bajos niveles de energía radiante.

Existen detectores de un solo elemento como los fotodiodos de estado sólido, los tubos fotoemisores y los tubos fotomultiplicadores y otros detectores con elementos múltiples, como los detectores de estado sólido.

Las características más importantes para cualquier tipo de detector son: sensibilidad espectral, respuesta a la longitud de onda, ganancia y tiempo de respuesta.

Tubos fotoemisores

Los tubos fotoemisores de vacío son combinaciones simples de fotocátodo - ánodo alojados en una cubierta con vacío. El fototubo de vacío de un solo paso contiene un cátodo sensible a la radiación y un ánodo delgado situado en el eje del cilindro rodeado por el cátodo.

El fotocátodo opera según el principio de que se emiten electrones desde algunos materiales en proporción directa al número de fotones que incide en su superficie. Para una eficiencia óptima, la superficie del fotocátodo debe tener el máximo coeficiente de absorción posible para la radiación incidente. El material que recubre la superficie también deberá tener baja la función de trabajo con objeto de extender su cobertura espectral hacia mayores longitudes de onda.

Tubos fotomultiplicadores.

Los fototubos multiplicadores de electrones, o tubos fotomultiplicadores, son una combinación de un cátodo fotoemisor y una cadena interna de dínodos multiplicadores de electrones. La radiación incidente expulsa fotoelectrones del cátodo que son enfocados por un campo electrostático y acelerados hacia un electrodo curvo, que corresponde al primer dínodo, el cual está recubierto por un material que expulsa varios electrones como resultado del impacto de un electrón de alta energía. La forma redondeada que tienen los dínodos hace converger a los electrones sobre el siguiente dínodo.

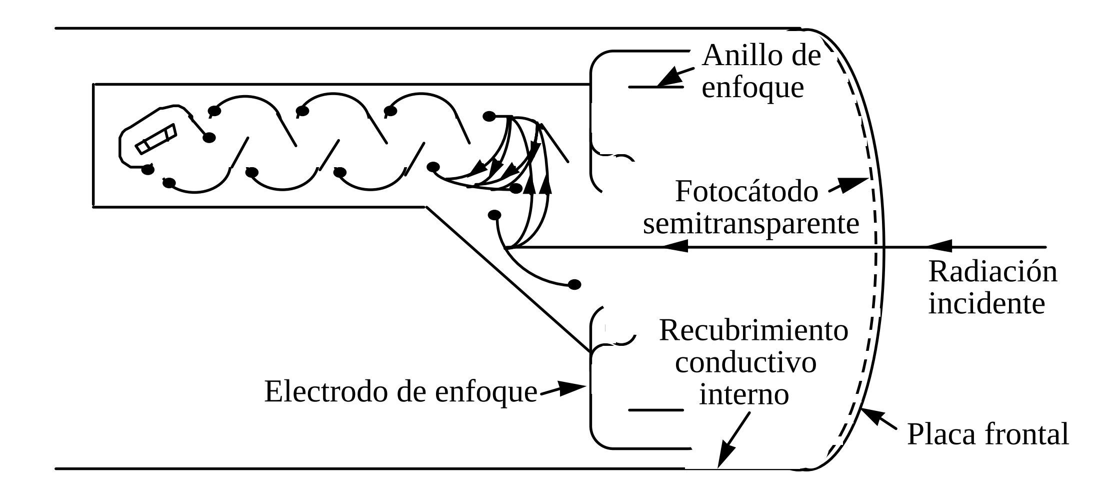


Figura 5.4.- Esquema de un fotomultiplicador

Repitiendo este proceso multiplicador electrónico a lo largo de una serie de dínodos sucesivos que se mantienen a un alto voltaje, se produce una corriente de avalancha que finalmente llega al ánodo. De esta forma se logra la amplificación de la corriente interna,

produciendo la llamada ganancia. Para evitar el deterioro de las superficies de los dínodos por efecto del calentamiento localizado y para prevenir la fatiga del tubo, la corriente del ánodo debe mantenerse por debajo de 1 mA.

Idealmente, la ganancia total G de un tubo fotomultiplicador que posee *n* pasos y un factor *f* de emisión secundaria en cada paso es $G = f^n$. El valor concreto de f depende tanto de la naturaleza del material emisor secundario del dínodo como del potencial eléctrico impuesto. Antiguamente el factor f variaba de 3 a 5 pero con los actuales recubrimientos se alcanza fácilmente el valor 50.

Una de las mayores ventajas de los tubos fotomultiplicadores es la capacidad que poseen de variar la sensibilidad en un intervalo muy amplio, cambiando simplemente el voltaje de alimentación.

Fotodiodos.

Los fotodiodos operan según un principio completamente distinto al de los detectores anteriormente descritos. Una unión semiconductora *p -n* posee una polarización inversa, de modo que no existe flujo de corriente. Cuando un fotón interactúa con el diodo, los electrones son llevados hasta la banda de conducción donde pueden actuar como portadores de carga. De esta manera, la corriente generada es proporcional a la potencia radiante incidente.

La mayoría de estos dispositivos detectan únicamente radiación en el visible y en el infrarrojo cercano y su respuesta es, al menos, un orden de magnitud superior a los tubos fotoemisores de vacío, pero muchos órdenes de magnitud menos que los tubos fotomultiplicadores.

Muchos fotodiodos pequeños se pueden ensamblar en disposiciones lineales o bidimensionales, en los cuales cada diodo capta una señal en forma simultánea con los demás. Un condensador pequeño se acopla a cada diodo y se carga hasta un nivel dado antes de que el diodo se ilumine. Al iluminarse se produce la descarga del condensador. Después de que se obtienen las señales, se barre cada elemento del conjunto, se registra la

pérdida de carga y se recarga el condensador. De esta forma se obtienen datos en una y, en algunos casos, dos dimensiones.

5.1.5.- MÓDULOS DE LECTURA.

En los instrumentos más sencillos se producen señales de corriente continua (DC) que se amplifican mediante amplificadores de DC y se registran en medidores analógicos, registradores, voltímetros digitales o en monitores de sistemas informáticos.

Para obtener una mejora en la relación señal-ruido es deseable modular la señal y transformarla en una señal alterna (AC) lo suficientemente alta que impida los problemas de ruido. Después de la amplificación, realizada en un amplificador de AC, la señal se desmodula y se vuelve a convertir en una señal DC, ya que la mayoría de los registros requieren señales en DC.

5.1.6.- TIPOS DE ESPECTROFOTÓMETROS

Como ya se ha comentado, lo esencial en un sistema analítico consiste en una fuente, en un sistema de enfoque óptico, un portamuestras, un dispositivo aislador de longitud de onda y un detector con su amplificador y sistema de registro. Desde el punto de vista de la construcción, es deseable que el sistema esté limitado por el detector, o sea, que el factor limitante debe ser el ruido generado por el detector. Cualquier cosa que se realice con vistas a aumentar los niveles de señal en el detector, es deseable.

En términos de su construcción se puede reconocer la diferencia entre las rutas de la radiación en los casos de haz simple o doble, y si el módulo del fotómetro está diseñado para una lectura directa o utiliza un circuito de balance. En la selección final del instrumento se deben considerar los conceptos de costo inicial, costo de mantenimiento, flexibilidad de operación, características de resolución, intervalo de longitudes de onda, precisión y equipo auxiliar necesario para desarrollar otras áreas de aplicación.

Instrumentos de un solo haz.

El tipo más simple de espectrofotómetro de absorción se basa en la operación con un solo haz en el cual la muestra se examina para determinar la cantidad de radiación absorbida a una longitud de onda dada. Los resultados se comparan con los de una referencia que se obtiene en una determinación a parte. Los cambios en la intensidad de la fuente y en la sensibilidad del detector a la longitud de onda son los factores limitantes en este tipo de aparatos ya que cualquier fluctuación en la fuente o el detector entre la realización de las dos medidas produce errores considerables.

La forma de operación es la siguiente: el material de referencia se coloca en el trayecto de la radiación y el instrumento se ajusta a 0% en transmitancia con el obturador bloqueando por completo el paso de radiación hacia el detector y, al retirar el obturador, el valor de la transmitancia se ajusta a 100%. Una vez realizado el ajuste, se coloca la muestra y se lee el valor de la transmitancia.

Instrumentos de doble haz

En los instrumentos de doble haz la radiación monocromática se divide en dos componentes con intensidades similares. Un haz pasa a través de la muestra, y el otro pasa a través de una solución de referencia o blanco. Sin embargo la intensidad radiante en el haz de referencia varía con la energía de la fuente, la transmisión del monocromador, la transmisión a través del material de referencia y la respuesta del detector y todos ellos con la longitud de onda. Si la salida del haz de referencia puede mantenerse constante, entonces la transmitancia de la muestra puede registrarse directamente como la salida del haz de la misma. Existen varias formas de mantener la salida del haz de referencia constante (1) crear un ciclo de control para regular la sensibilidad del fotodetector a través del voltaje que se le suministra, (2) controlar el ancho de la rendija del monocromador mediante servomotores y guías mecánicas y (3) instalar una cuña óptica en la trayectoria de la radiación para aumentar o disminuir automáticamente la cantidad de radiación que llega al detector.

El control de sensibilidad es la opción más económica de las tres ya que sólo necesita un circuito electrónico sin componentes mecánicos. La utilización un

monocromador de red permite mantener una anchura de rendija constante y por tanto el poder de resolución. Sin embargo el nivel de ruido del fotodetector aumenta con la ganancia y no permanece constante durante el barrido.

La intensidad del haz de referencia no es necesario controlarla, salvo en los dispositivos que incorporen la cuña óptica, ya que el espectro de absorción es corregido automáticamente en cuanto a la respuesta del instrumento como función de la longitud de onda, midiendo continuamente la relación P/P_0. Puesto que las inestabilidades de la fuente así como las variaciones del amplificador afectan a los dos haces por igual, sus efectos deben cancelarse. La absorción debida al blanco se resta automáticamente si se le coloca en el haz de referencia.

Un espectrofotómetro de barrido de doble haz presenta un cambio continuo en la longitud de onda. Uno de los haces se destina, permanentemente, a la solución de referencia o blanco y el otro a la muestra. A medida que se barre el intervalo de longitudes de onda, se realiza una comparación automática de las transmitancias de la muestra y de la referencia. La relación de valores se presenta como una función de la longitud de onda. La operación automática elimina ajustes manuales que consumen tiempo.

5.2.- ESPECTRORRADIÓMETROS.

Un espectrorradiómetro es un aparato diseñado para medir cantidades radiométricas en función de la longitud de onda. Por lo que respecta al color, este dispositivo sirve para determinar la distribución de energía radiante espectral de una fuente cualquiera, para a partir de esa distribución calcular sus coordenadas de color.

La figura 5.5 ilustra esquemáticamente un sistema espectrorradiométrico. La energía radiante emitida por la fuente test en una dirección predeterminada llega a la rendija de entrada del monocromador, después de atravesar un sistema óptico de acoplamiento (en este caso una esfera integradora que contará con espejos, lentes, aperturas, etc, que no se

muestran en el esquema). El monocromador dispersa la radiación entrante y la trasmite como una estrecha banda de longitudes de onda a través de la rendija de salida la cual está acoplada ópticamente con el detector. La respuesta del detector fotoeléctrico es analizada y procesada en un ordenador, que envía los resultados al dispositivo de salida. El ordenador está también conectado con otros componentes del espectrorradiómetro para controlar automáticamente la operación.

En la práctica, la medida de un espectro radiométrico implica la comparación de la fuente test con una fuente de referencia conveniente que posea un espectro de radiación conocido. La disposición que se muestra en la figura 5.5 incluye una fuente de referencia. La comparación de la fuente test con la de referencia se logra rotando la esfera integradora 180º para hacer pasar la luz del haz de referencia por el monocromador.

El espectro de las fuentes de referencia ha sido determinado directa o indirectamente, mediante una comparación espectrorradiométrica con el cuerpo negro de Planck a una temperatura de color conocida, o bien a través de alguna otra fuente de primarios ya conocida.

Una salida típica de espectrorradiómetro es:

1) Espectro de radiación de la fuente test.

2) Valores triestímulo y cromáticos con relación a los sistemas colorimétricos CIE 1931 ó al CIE 1964, o a ambos.

3) Índices de color CIE.

4) Temperatura de color.

5) Cantidades fotométricas como la luminancia.

Cuando se determina la distribución espectral mediante las medidas físicas, la salida de datos se deriva de ella por cálculo en el ordenador usando las fórmulas apropiadas.

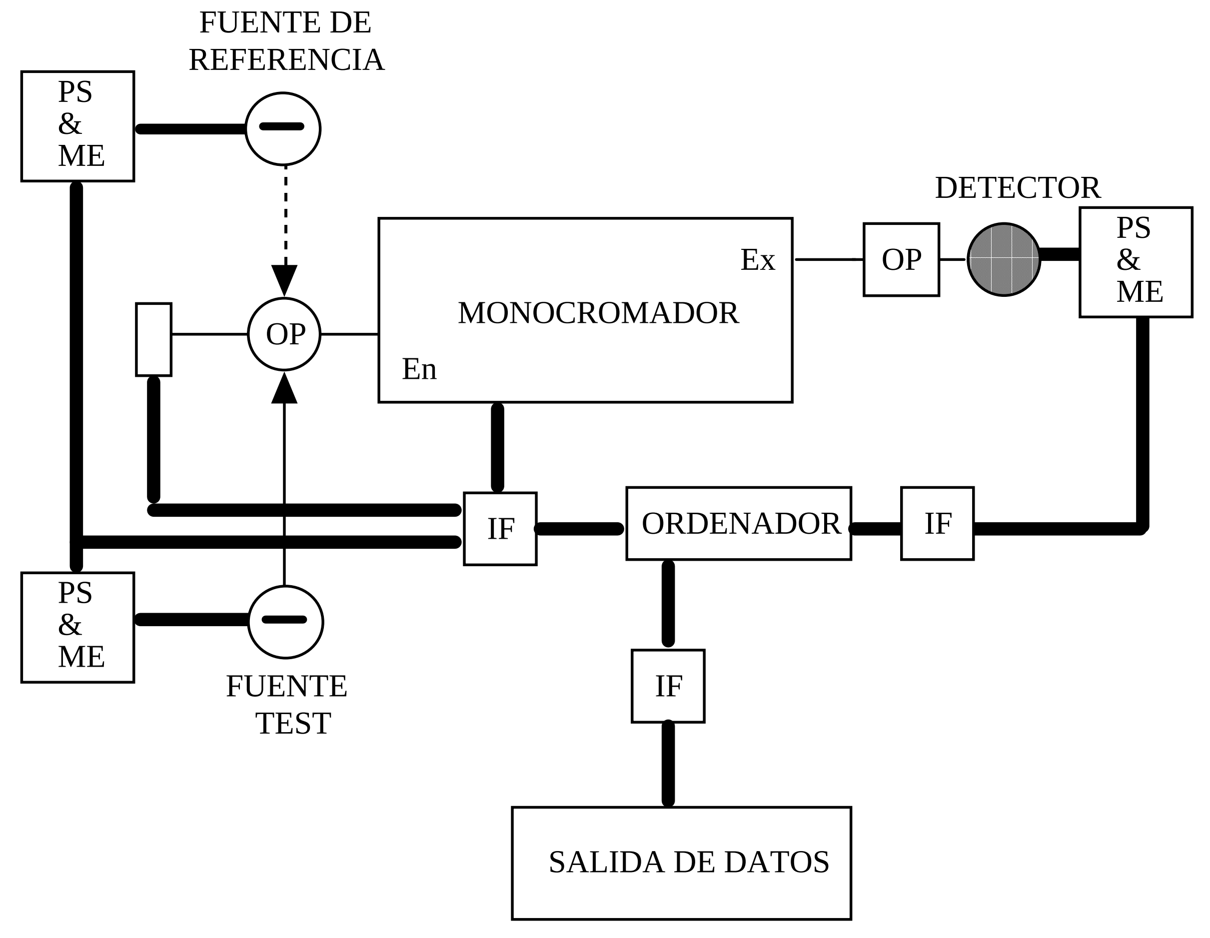


Figura 5.5.- Diagrama esquemático que muestra los principales componentes de un sistema espectrorradiométrico; PS&ME = Equipo de medida y alimentación; OP = acoplamientos ópticos; IF = Interfase electrónico; En = rendija de entrada del monocromador; Ex = rendija de salida del monocromador

Por lo que respecta al color se puede apreciar que el espectrorradiómetro determina experimentalmente la distribución espectral de la fuente, lo que permite calcular los valores triestímulo de la fuente mediante las ecuaciones:

$$X = \sum_{\lambda} S_{\lambda}\, \bar{x}(\lambda) \qquad Y = \sum_{\lambda} S_{\lambda}\, \bar{y}(\lambda) \qquad Z = \sum_{\lambda} S_{\lambda}\, \bar{z}(\lambda)$$

donde S_{λ} es la distribución espectral de la fuente.

A partir de estos valores se pueden conocer las coordenadas cromáticas x, y, de la fuente o de una fuente con un filtro interpuesto. Sin embargo, con este aparato no se

pueden calcular las coordenadas de color de una muestra opaca, ya que no es posible determinar su factor de reflexión.

5.3.- COLORÍMETROS DE FILTROS TRESTÍMULOS.

Un colorímetro triestímulo es un aparato con unas funciones de respuesta espectral directamente proporcionales a los coeficientes de distribución (funciones de igualación de color) correspondientes al observador colorimétrico de la CIE.

El problema principal en la construcción de estos instrumentos es precisamente la obtención de los filtros triestímulos, es decir, el ajuste de tres fotocélulas o tres fotomultiplicadores, de forma que su respuesta sea proporcional, a lo largo del espectro visible, a los coeficientes de distribución $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ o a alguna combinación lineal de ellos. Si se consigue una duplicación exacta de estas funciones, la respuesta de la primera fotocélula proporcionará el valor triestímulo X, la de la segunda el valor triestímulo Y y la de la tercera el valor triestímulo Z. En cierto sentido un colorímetro de filtros triestímulos es un computador analógico fotoeléctrico con una salida que se corresponde con los tres sumatorios o integrales que definen los valores triestímulo.

Para ajustar la respuesta espectral de la fotocélula se dispone sobre todo de dos métodos. El primero emplea un monocromador junto con tres plantillas espectrales diferentes. Cada una de ellas modifica la función de respuesta espectral de la fotocélula en una de las tres funciones $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$. El segundo intenta modificar la función de respuesta espectral de la fotocélula mediante un filtro coloreado de vidrio o gelatina, colocado justo enfrente de la superficie fotosensible de la célula.

En la figura 5.6 puede verse un esquema de un colorímetro de plantillas. La energía radiante reflejada en la muestra penetra en un prisma o red de difracción, y a la salida se obtiene su espectro. Entonces se coloca una de la tres plantillas en el plano del espectro. Cada una de ellas está diseñada para modificar selectivamente el espectro equienergético de manera que la curva de respuesta espectral de la fotocélula tome la forma de una de las tres curvas de las funciones de igualación del observador colorimétrico CIE. La

construcción de estas plantillas es, sin embargo, muy complicada, por lo que un colorímetro de este tipo es a veces tan costoso como un espectrofotómetro.

Más sencillo de construir y por consiguiente más barato, pero normalmente menos preciso, es el colorímetro de filtros. La figura 5.7 muestra un esquema de un aparato de este tipo. La energía radiante reflejada en el objeto pasa a través de uno de los tres filtros triestímulos (filtros) e incide en la fotocélula, provocando una respuesta proporcional al valor triestímulo correspondiente de la combinación objeto-fuente. Cada filtro triestímulo es normalmente una combinación de filtros coloreados cuya función de transmitancia resultante, junto con la función de respuesta de la fotocélula, imita a una de las funciones de igualación de la CIE.

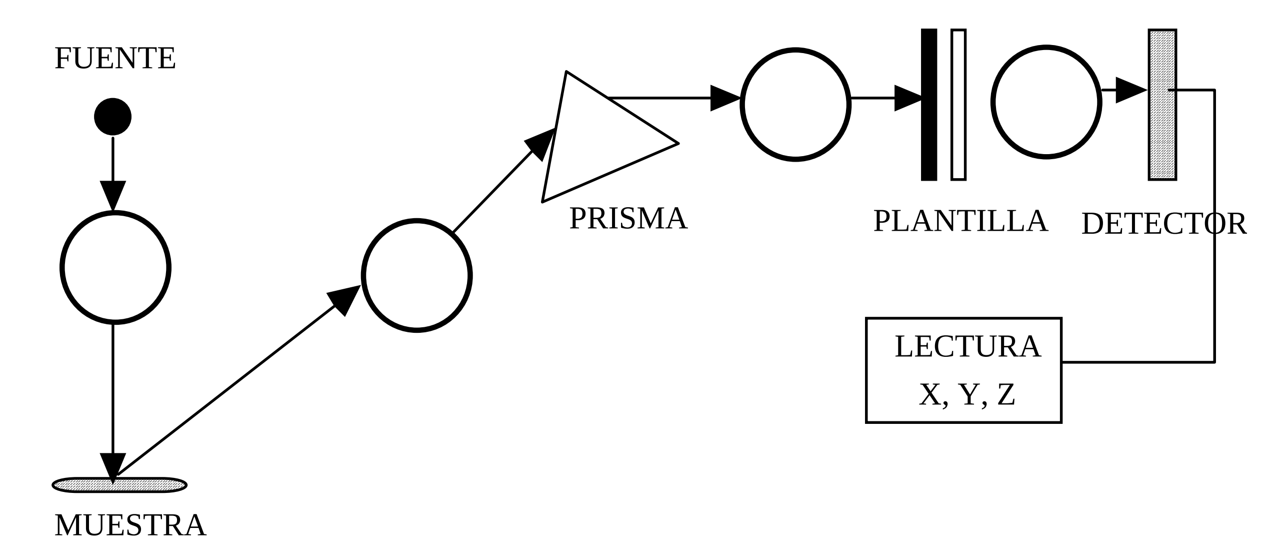


Figura 5.6.- Diagrama esquemático de un colorímetro de plantillas

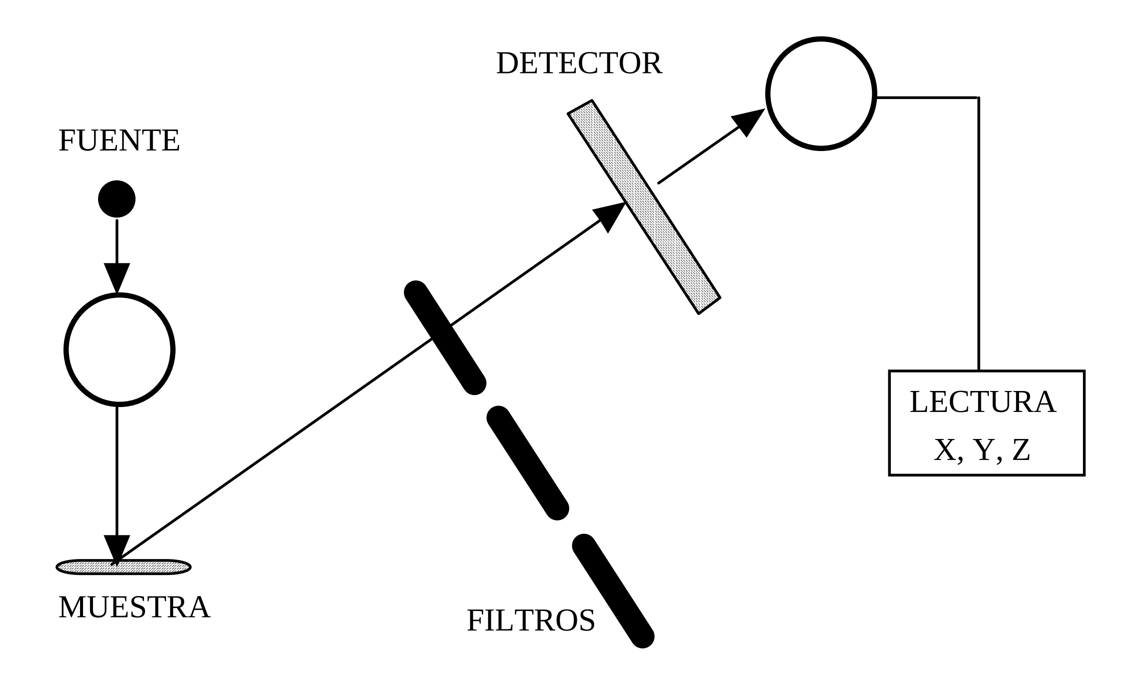


Figura 5.7.- Diagrama esquemático de un colorímetro de filtros

En los tipos de colorímetros descritos, el objeto es iluminado por una fuente provista de los filtros correspondientes que la hacen asimilable a algunos de los iluminantes patrón, ya sea el A, el C, el D65, etc. Esto permite calcular análogicamente los valores triestímulo, ya que la lectura de la respuesta de la célula fotoeléctrica lleva ya incluida la característica del iluminante (S_λ), así como las características del sistema visual en cuanto a mezclas de colores [$\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$].

5.4.- COMPARACIÓN ENTRE ESPECTROFOTÓMETRO Y COLORÍMETRO TRIESTÍMULO.

Ambos instrumentos pueden determinar el color de una muestra. Sin embargo es muy normal que el color de un mismo objeto medido con ambos aparatos den resultados distintos. Lógicamente el valor dado por el espectrofotómetro suele ser el más fiable. Recordemos que con un espectrofotómetro lo que se determina experimentalmente es la transmitancia o la reflectancia, mientras que las funciones correspondientes a los diferentes iluminantes y las funciones de igualación del sistema visual están tabuladas e introducidas en la base de datos del ordenador del espectrofotómetro, por lo que una vez

que se mide la reflectancia o la transmitancia el cálculo de los valores triestímulo y de las coordenadas cromáticas es exacto.

Sin embargo, mediante un colorímetro, tanto el iluminante como las funciones de igualación del sistema visual se intentan imitar mediante filtros o plantillas, el iluminante para iluminar la muestra con la distribución espectral adecuada, y las funciones de igualación de color para modificar la respuesta espectral de la fotocélula y así obtener los valores triestímulo directamente. Lógicamente esta imitación no es nunca perfecta, por lo que los resultados obtenidos suelen discrepar de los obtenidos con el espectrofotómetro. Aún más, entre diferentes colorímetros los resultados también suelen diferir, debido a que los diferentes filtros desarrollados no suelen ser iguales. Dentro de los colorímetros, como ya se ha dicho, los de plantilla son más precisos que los de filtros, aunque mucho más costosos de construir.

En resumen, si lo que se desea es obtener con exactitud el valor de unas coordenadas cromáticas, lo que se debe utilizar es un espectrofotómetro. Si no es así, es suficiente con un colorímetro de filtros que según los diseños podrá ser más o menos preciso. Sin embargo, en muchos casos prácticos no es imprescindible conocer con precisión las coordenadas cromáticas de un color sino su diferencia respecto a un patrón que se pretende limitar. En este caso, si el aparato presenta una pequeña imprecisión en la medida está será sistemática, de forma que las diferencias de color entre las medidas no se verán afectadas. En estas situaciones es particularmente útil el uso del colorímetro.